

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1995 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004112557 WPI Acc No: 84-258098/42

XRAM Acc No: C84-109094

XRPX Acc No: N84-192860

Coated paper for ink jet printer has coating of finely divided silica and water soluble polymeric binder, esp. PVA; POLYVINYL ALCOHOL

Patent Assignee: (SEJJ) JUJO PAPER CO LTD

Author (Inventor): OSHIMA H; KOJIMA Y; KOBAYASHI Y; OMORI T; NAGAI K

Number of Patents: 006

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	
EP 121916	A	841017	8442	(Basic)
US 4478910	A	841023	8445	
EP 121916	B	870107	8701	
DE 3461942	G	870212	8707	
JP 59185690	A	841022	9042	
JP 91026665	B	910411	9119	

Priority Data (CC No Date): JP 8359968 (830407)

Applications (CC,No,Date): EP 84103846 (840405); US 592585 (840323); EP 84103846 (840406)

Language: German

EP and/or WO Cited Patents: No.SR.Pub; JP 55051583; JP 56148583; JP 57191083; DE 3151471; DE 2036892; DE 3237381; FR 2532074; 3.Jnl.REF

Designated States

(Regional): DE; FR; GB

Abstract (Basic): EP 121916

Recording paper for ink jet printing processes comprises (1) a carrier with a degree of sizing (Stockigt) of less than 4 seconds (determined on an area wt. of 60 g/m²) and (2) at least one coating layer comprising (i) finely divided SiO₂ with a specific surface of at least 200 m²/g (BET) and a uniformity value n of Rosin-Rammler distribution of at least 1.10, and (ii) a water-soluble polymeric binder.

Pref. (i) The water soluble binder is esp. polyvinyl alcohol and/or a polyvinyl alcohol deriv. (ii) the wt. ratio SiO₂ to water soluble polymeric binder = 60-95:40-5. (iii) the coating layer is applied at 3-15 g/m² on the surface of the carrier.

ADVANTAGE - The resulting papers have excellent ink absorption characteristics and give recordings with excellent colour density, colour tone, and clarity, and are esp. useful for use in high speed ink jet printers. @(16pp Dwg.No.0/0)@

Abstract (US): 8445 US 4478910

Ink jet recording paper comprises a base sheet having Stockigt sizing degree less than 4 sec. (on a basis-wt. of 60 g/m²) and a coating layer comprising water-soluble polymeric binder and fine silica particles. The silica particles have BET specific surface area exceeding 200 m²/g and Rosin-Rammler distribution uniformity number, n greater than 1.10.

Pref. ratio of silica to polymeric binder is 60-95:40-5. The binder may be of modified starch, gum, Na alginate, cellulose deriv. or protein.

ADVANTAGE - The paper has superior aptitude for high speed recording with excellent optical density and improved clear image. @(4pp)@

Abstract (EP): 8701 EP 121916

Ink jet recording paper, consisting of a carrier and at least one coating thereon which coating contains a minute silicon dioxide and a water soluble, polymeric binder, characterised in that the Stoeckigt-glueing degree of the carrier is less than four seconds (based on a basis weight of 60 g/m²) and the minute silicon dioxide has a specific surface of at least 200 m²/g, determined according to the BET process, and a uniformity number n of the Rosin-Rammler-distribution of at least 1.10. @ (5pp) @

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-26665

⑬ Int. Cl.³

B 41 M 5/00

識別記号

B

庁内整理番号

8305-2H

⑭公告 平成3年(1991)4月11日

発明の数 1 (全4頁)

⑮発明の名称 インクジェット記録用紙

⑯特 願 昭58-59968

⑰公 開 昭59-185690

⑱出 願 昭58(1983)4月7日

⑲昭59(1984)10月22日

⑳発 明 者 大 島 宏 世 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

㉑発 明 者 小 島 裕 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

㉒発 明 者 小 林 幸 雄 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

㉓発 明 者 大 森 隆 志 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

㉔発 明 者 永 井 弘 一 東京都北区王子5丁目21番1号 十條製紙株式会社中央研究所内

㉕出 願 人 十條製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号

㉖代 理 人 弁理士 河澄 和夫

審 査 官 原 健 司

㉗参考文献 特開 昭57-107879(JP, A)

1

2

①特許請求の範囲

1 坪量60g/㎡基準のステキヒトサイズ度が4秒以下の基紙上に、BET法で測定した比表面積が200㎡/g以上でかつロジン—ラムラー(Rosin—Rammler)分布の均等数nが1.10以上の微粒シリカと水溶性高分子バインダーとを含む塗工層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用紙。

発明の詳細な説明

本発明は、高速記録に適したコートタイプのインクジェット記録用紙に関するものである。

インクジェット記録方式は騒音が少ないこと及びカラー化が容易であることを主たる利点として、フアクシミリ、各種プリンター等への応用が進められている。

一般に、インクジェット記録用紙はブレンタイプとコートタイプとに大別することができ、ブレンタイプでかつ低サイズの記録用紙ではインク吸

収性に関しては良好であるが、インクが紙層内で拡散するために鮮明性に問題が生じ、特にカラー記録時の理像度や色濃度は充分とはいえない。このため、解像度の良いコートタイプの研究が進められている。ところが、コートタイプの記録用紙ではインク中の染料が塗工層に吸着保持されるために、記録濃度や鮮明性が優れている反面、インク吸収性の不足により高速記録になじみにくい欠点がある。

一方、情報処理の高速化が急激に進行する中で、インクジェット記録に対してもワイヤードット、静電記録、感熱記録等各種の記録方式と同様に、高速化が要望されており、記録装置の面では既にバブルジェット方式によるマルチノズルタイプの高速型プリンターが開発されている。しかし、インクジェット記録を用紙の側からみれば、解像度の優れたコートタイプの用紙は、ノズルから噴射されたインク滴が用紙の表面に付着した

後、用紙の内部に吸収されることで見掛上乾いた状態となるものであり、記録直後のインクの乾燥状態は不安定である。このため高速記録時において、記録直後の用紙が用紙どうし圧接触したり、記録装置のロールで移送される際に、インクの転移やカスレが生ずる等、他の記録方式ではみられない問題が発生する。

本発明者らはコートタイプのインクジェット記録用紙において、その高速記録適性の改善を主たる課題として鋭意研究を重ねた結果、BET法で測定した比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上でかつロジン-ラムラー (Rosin-Rammler) 分布の均等数 n が1.10以上の微粒シリカを見出し、このシリカと水溶性高分子バインダーを含む塗工層をステキヒトサイズ度4秒以下(坪量 $60\text{g}/\text{m}^2$ 基準)の基紙上に設けることにより、本発明を完成するに至った。本発明によれば、前記の課題を満足し且つカラー記録の色濃度及び色調の鮮明性も向上したインクジェット記録用紙を提供することができる。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明では塗料中の顔料成分として、BET法による比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ粒度分布をロジン-ラムラー線図上の直線で表わした場合、均等数 n が1.10以上の微粒シリカを用いる。インクジェット記録用紙の表面塗布材としてシリカ系顔料を使用することは、特開昭55-51583号等に提案されているが、シリカの種類や特性は多種多様であり、インクジェット記録用紙として現実の使用に耐えうるものはかなり制限される。本発明に於て選択された微粒シリカは、カラー濃度、色調及び鮮明性に加えて高速記録にも適合するものである。

本発明で使用するシリカは比表面積がBET法で $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを第1の条件とする。この様な比表面積の大きいシリカを主体とする塗工層を設けることで高い色濃度と鮮明性が得られる。

第2の条件としてロジン-ラムラー線図上の直線で表わされる粒度分布において、均等数 n が1.10以上のシリカであることを要する。均等数 n が大きいことは粒度分布範囲が狭いことを意味するが、比表面積が大きく且つ粒度分布が狭いシリカはインク吸収性が特に優れており、このシリカを選択することで高速記録が可能な塗工層を形成

することができる。一般に塗工層は、顔料とバインダーの緻密な層構造であるために、低サイズ度のプレントイプ・インクジェット記録用紙の如くインク吸収性の良い用紙を、コートタイプで実現することは困難と考えられていた。本発明において、大きい比表面積と狭い粒度分布を持ったシリカの選択により、塗工層のインク吸収性が格段に向上する理由は明らかでないが、均一な粒度分布を有する粒子の凝集によつて塗工層中にインクの浸透吸収を促進するのに適当な大きさで、且つ均一な空隙が増大するためと考えられ、この効果は比表面積の大きいシリカの場合に特に顕著である。

上述の塗工層のインク吸収性と関連して、本発明に於てはステキヒトサイズ度が4秒(坪量 $60\text{g}/\text{m}^2$ 基準)以下の基紙を使用する。ステキヒトサイズ度が4秒(坪量 $60\text{g}/\text{m}^2$ 基準)以下ということは、ステキヒトサイズ度(秒)/米坪(g/m^2)の値が0.07以下であることを意味する。基紙が無サイズ或いは微サイズあることにより、塗工層を通過したインク成分が基紙内に浸透、吸収され易く、更に加えて塗工時に水溶性バインダーの基紙内への浸透が急激に進行することにより塗工層自体の空隙性を増し、塗工紙のインク浸透吸収性を増大させることができる。従つて、本発明においては、市販の上質紙の大半はサイズ度が高いため、使用に適しない。

なお、Rosin-Rammler分布の均等数 n は次のような方法により求められる。即ちシリカ顔料を水に分散させ、光透過式粒度分布測定器を使用して 0.4μ から 10μ 迄の粒径範囲で、粒子径 D_p なる粒子の積算質量 $R(D_p)$ を測定し、Rosin-Rammlerの式 $R(D_p) = 100 \cdot \exp(-bD_p^n)$ (ここで b 、 n はいずれも定数で、 n は均等数又は分布定数と呼ばれている) に基づくRosin-Rammler線図(以後R-R線図と略称する。)にプロットすると直線が得られる。そこで、このR-R線図内に図示されている極P点を通りこの直線に平行な直線を引き、その延長線上の指数 n を読み取ることによつて容易に算出できる。本発明の効果は上記の方法でプロットした粒度分布測定値が近似的に直線と見做される場合についても成立する。

市販のシリカの中で上記の2条件を満足するも

のとして、シルクロンG100、同G600(以上日産化学製)、サイロイド404、同79、同74(以上富士デヴィンソン化学製)、ガシルHP-34(ジョゼフクロスフィールド社製)、ファインシールX27、同X37、同70(以上徳山曹達製)、カープレックス#80(塩野義製薬製)等を例示できる。

本発明で前記のシリカ顔料と組合せるバインダーとしては水溶性高分子バインダーが適当である。具体的には色濃度の点でとくにポリビニルアルコールまたはその誘導体が望ましいが、酸化澱粉、変性澱粉、グアーガム等のガム類、アルギン酸ソーダ、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、大豆蛋白、カゼイン等の水溶性蛋白、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等任意の水溶性高分子が使用可能である。

塗料の調製に際しては、既述のシリカと水溶性高分子バインダーを固形分比で60~95対40~5程度と、顔料を比較的多量とすることが望ましい。また必要に応じて、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、サチンホワイト、酸化チタン、有機填料等を顔料成分として、一部併用しても良い。

塗料の塗工に当つてはブレード、エアナイフ、バー、ロールコーター等の通常の塗工機、又はサイズプレス等が用いられるが、塗布量が多くなるとインク吸収性が悪化するので、塗布量はシリカとして片面3~12g/㎡程度が望ましい。

以下本発明を実施例に従つて説明する。

なお本発明に係る記録用紙の品質試験をするために、松下電送製パナファクス6000を使用してインクジェット記録を行つた。記録方法は2個のインクジェットガンを使用した赤と黒の2色刷りと、

黒の両インクを5秒間、最後に黒だけ10秒間噴射して印刷した。出来上りの印刷は赤と黒の各単色印刷幅は夫々24mm、中央の赤、黒重複部分の印刷幅は8mmである。この記録印刷物の反射濃度を赤印刷部分についてはマゼンタ用グリーンフィルターとイエロー用ブルーフィルターを使用し、黒印刷部分についてはブラック用ビジュアルフィルター(以上何れもSPIフィルター)を使用してマクベス反射計により測定し、各色の反射濃度の合計値で示した。

また各記録用紙のインク吸収時間としては松下技研製シアンインク0.0018ccを20℃、65%RHの雰囲気でマイクロシリンジを使用して1cmの高さから紙面に滴下し、完全に吸収される迄の時間を測定した。

実施例 1

完全ケン化ポリビニルアルコール(PVA117、クラレ製)の15%水溶液15重量部(固形分)に、本発明例としてシリカI(シルクロンG100、日産化学製)、シリカII(ファインシールX27、徳山曹達製)およびシリカIII(サイロイド74、富士デヴィンソン化学製)、並びに比較例としてシリカIV(カープレックスFPS-1、塩野義製薬製)、シリカV(カープレックスFPS-3、同)、シリカVI(カープレックス#1120、同)、シリカVII(ニブシルE200A、日本シリカ製)、シリカVIII(ニブシルE220A、同)およびシリカIX(ミズカシルP526N、水沢化学製)の各シリカ顔料のスラリー85重量部(固形分)をそれぞれ混合して、計10種類の塗料を調整し、これらの塗料を米坪63g/㎡、ステキヒトサイズ度3.6秒の上質系基紙上に塗布量が9~12g/㎡になるように塗布して記録用紙No.1~No.9を得た。これら記録用紙のインク吸収速度並びに記録試験結果は表1に示す通りである。

表 1.

項目 No	シリカの種類		シリカ物性		基紙		記録紙		記録物
			均等数 n	BET比表面積 (m^2/g)	サイズ 度(秒)	坪量 (g/m^2)	インク吸収 速度(秒)	塗布量 (g/m^2)	反射濃度 (合計値)
発明例	1	シリカ I	1.20	293	3.6	63	22.5	9~12	4.29
	2	// II	1.53	270	//	//	25.2	//	4.67
	3	// III	1.63	300	//	//	18.0	//	4.01
比較例	4	// IV	0.81	240	//	//	42.6	//	4.23
	5	// V	0.95	400	//	//	41.1	//	3.61
	6	// VI	1.12	150	//	//	27.4	//	2.97
	7	// VII	1.40	130	//	//	24.8	//	3.60
	8	// VIII	1.06	130	//	//	40.2	//	3.67
	9	// IX	1.32	143	//	//	31.5	//	3.48
	10	原紙	—	—	//	//	(71.0)	—	2.92

表1から本発明に係る記録用紙No 1~No 3のインク吸収速度は30秒以内で極めて速く、また記録物の反射濃度も良好である。これに対して均等数nが1.10以下の比較例（記録用紙No 4、No 5、およびNo 8）では、インク吸収速度が遅く、またBET比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下（記録用紙No 6、No 7、およびNo 9）では、記録物の反射濃度が不

充分である。

実施例 2

* 完全ケン化ポリビニルアルコール（PVA117、クラレ製）の15%水溶液20重量部（固形分）に、シリカ（ガシルHP-34、ジョゼフクロスフィールド社製）のスラリー80重量部（固形分）を混合して塗料を調整し、この塗料を各種サイズ度の上質系基紙の上に、塗布量が $6\sim 8\text{g}/\text{m}^2$ になるように塗布して、3種類の記録用紙を得た。

これら記録用紙並びに原紙の記録試験結果は表

* 2にまとめて示す通りである。

表 2.

項目 No	シリカの種類			シリカ物性		基紙		記録紙		記録物
				均等数 n	BET比表面積 (m^2/g)	サイズ 度(秒)	坪量 (g/m^2)	インク吸収 速度(秒)	塗布量 (g/m^2)	反射濃度 (合計値)
発明例	11	A	有	1.63	280	0	60	9.2	6~8	4.32
	12	B	//	//	//	3.6	63	26.5	//	4.36
比較例	13	C	//	//	//	5.2	69	880.0	//	4.59
	14	A	無	—	—	0	60	7.1	—	2.90
	10	B	//	—	—	3.6	63	71.0	—	2.92
	15	C	//	—	—	5.2	69	1590.0	—	3.56

表2から本発明に従って選択されたシリカを塗工した記録用紙（No11、No12、No13）は、記録物の反射濃度に関しては基紙の種類に拘らず非常に良好である。

しかしインク吸収速度に関しては、基紙のサイズ度に大きく影響され、4秒（坪量 $60\text{g}/\text{m}^2$ 基準）を超えると選択されたシリカの塗工層も十分に機能しえないことが判る。